

MENU

SEARCH

INDEX

AS

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08306359

(43) Date of publication of application:  
22. 11. 1996

(51) Int. Cl.

H01M 4/58  
H01M 4/02(21) Application number:  
07127574(71) Applicant: NIPPON STEEL CORP  
NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22) Date of filing: 28.04.1995

(72) Inventor: IIJIMA TAKASHI  
SUZUKI KIMIHITO  
SATO MAKI

(54) ANODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a product which is a pitch type carbon fiber-based carbon material for an anode with high capacity and high initial charging and discharging efficiency and to provide a manufacturing method of the product.

CONSTITUTION: A boron compound in 1-20wt. % (in conversion of boron) is added to a pitch type carbon fiber powder and the mixture is fired at 2500° C or higher. Consequently, based on the catalytic effect of boron, graphitization efficiency can be improved and at the same time discharge capacity can be increased without deteriorating high initial charging and discharging efficiency which the pitch type carbon fiber has.

LEGAL STATUS

✓ [Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]  
[Date of final disposal for  
application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

---

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

---

**MENU**

**SEARCH**

**INDEX**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-306359

(43) 公開日 平成8年(1996)11月22日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
4/02			4/02	D

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-127574

(22) 出願日 平成7年(1995)4月28日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71) 出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都中央区新川二丁目31番1号

(72) 発明者 飯島 孝

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72) 発明者 鈴木 公仁

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極材料とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、ピッチ系炭素繊維を用いた高容量、且つ、初期充放電効率の高いリチウム二次電池負極用炭素材料に関し、その製品と製法とを提供する。

【構成】 ピッチ系炭素繊維粉末に対し、ホウ素化合物をホウ素換算で1~20重量%混合し2500℃以上の温度で焼成することにより、ホウ素の触媒効果による黒鉛化度向上が達成されると共に、ピッチ系炭素繊維の持つ初期充放電効率の高さを損なうことなく放電容量を増加させることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビッチ系炭素繊維を粉砕してなる炭素繊維粉砕品であって、該粉砕品にホウ素を0.3～10重量%含有し、(002)面の面間隔( $d_{002}$ )が0.337nm以下、C軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が40nm以上であることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

【請求項2】 ビッチ系炭素繊維を粉砕してなる炭素繊維粉砕品に対して、ホウ素換算で1～20重量%のホウ素化合物を混合し、不活性雰囲気において2500℃以上の温度で焼成することを特徴とするリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムのドーブ・脱ドーブ反応を利用するリチウム二次電池用負極材料とその製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、ビッチ系炭素繊維を粉砕してなる炭素繊維粉砕品であって、炭素とホウ素を主成分とする負極材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年の電気機器の小型化や軽量化に伴い、二次電池に対する高エネルギー密度化の要求がますます強くなっている。

【0003】また、環境保全の観点から、無公害自動車として電気自動車の開発が進められており、そのモーター駆動用電源として、二次電池の性能向上が強く望まれている。

【0004】これらの要求を満たす高エネルギー密度二次電池として、リチウム二次電池が注目されており、その開発が急がれている。

【0005】このリチウム二次電池の開発における最大の課題は、負極に用いたリチウム金属が充放電の繰り返しに伴ってサイクル劣化を起こすことである。

【0006】これは、充電時に負極上に析出するリチウム金属の析出形態に起因するもので、例えば、樹枝状結晶であるデンドライトは、負極板からの剥離あるいは、対極との短絡等を引き起こすことになる。

【0007】これらの問題を解決するために種々のリチウム合金やリチウムをドーブ、脱ドーブする導電性高分子や炭素質材料などの負極材料が提案され、検討されている。

【0008】しかしながら、リチウム合金は、深い充放電が困難なこと、電流密度の高い充放電に適さないこと等の課題を残しており、高エネルギー電池の開発には到っていない。

【0009】他方、リチウムのドーブ材料として炭素材料や導電性ポリマーが提案されているが、導電性ポリマーは、ドーブ量が少ないこと、リチウムに対して化学的、電気化学的に不安定であること等の課題を残してお

り、やはり高エネルギー密度化には限界がある。

【0010】現在、リチウム二次電池の負極材料として、リチウム金属の代替材料として最も注目されているのが、炭素質材料である。

【0011】リチウム二次電池の負極として炭素質材料を用いると、充電時に電解液中から炭素質材料の層間にリチウムが挿入し、いわゆる黒鉛層間化合物を形成する。

【0012】また、放電時には、層間のリチウムが電解液中へ放出される。このため、リチウム金属を負極に用いた際に生じるデンドライト等の充放電サイクルに伴う負極の劣化は、炭素質材料を用いることで原理的に排除できる可能性がある。

【0013】このようなリチウム二次電池負極用の炭素質材料として、種々炭素材料を検討した結果、ビッチを原料とした炭素繊維が、放電容量が大きく、且つ、初期充放電効率が高い。

【0014】従って、充放電の繰り返しに伴って損失するリチウム量(リチウムロスと称する)が小さく、高エネルギー密度化において非常に有効であることを見だし、先に特許出願を行なっている(特開平5-325967号公報)。

【0015】ところが、初期充放電効率は高いが、放電容量が理論容量の高々80%程度にしか達しないなど、放電容量に課題を残していた。

【0016】また、理論的に予想される最大容量であるC6Li(炭素1gあたり372mAhの容量に相当)に匹敵するような高容量、或いは理論容量を越えるような超高容量化を狙い、ホウ素を添加した炭素材料(Electrochimica Acta 38(1993)1179、特開平5-251080号公報、特開平5-266880号公報、特開平5-290843号公報等)の負極への適用検討が報告されている。

【0017】Electrochimica Acta 38(1993)1179では、CVD技術を利用してホウ素を含有した炭素材料(炭素中のホウ素含有量は、5atom.%)を調整し負極特性を検討している。

【0018】放電容量は、理論容量の94%程度(～350mAh/g)と大きい、黒鉛結晶性が低く(900℃焼成の非晶質炭素)従って炭素材料の真比重が高々1.9程度であるため、単位容積当たりの放電容量は300mAh/g以下になってしまうという課題を残していた。

【0019】また、CVDを用いて材料を調製しなければならず、大量の工業生産、材料の生産コストという観点で問題を有している。

【0020】特開平5-290843号公報では、黒鉛結晶の骨格を形成する炭素原子の一部をホウ素原子で置換した化合物を負極へ適用する例が報告されている。

【0021】そこでは、BC3で表される組成の化合物が負極に適するとされているが、本発明者が追試した結果、容量の向上は認められるものの第一サイクルの充放電効率が高々85%にとどまり、初期充放電効率に課題を残すことが判明した。

【0022】また、特開平5-251080号公報では、ホウ素を含有した炭素材料を負極に適用することを報告している。

【0023】そこでは、ホウ素含有量が0.1~10wt. %の炭素材料が負極に適しているが、初期充放電効率が高々85%であり、やはり初期充放電効率に課題を残す。

【0024】特開平5-266880号公報では、ホウ素換算で0.1~10wt. %のホウ素化合物を添加した炭素材料を炭素化、黒鉛化することを特徴としたホウ素を含有した負極用炭素材料の製造方法を報告している。

【0025】しかしながら、石炭系ピッチに関して本発明者が追試した結果、例示されたような結果は得られず、特に充放電効率に関しては、第一サイクルが84%、その後も充放電効率の向上が小さく、10サイクル後も95%に過ぎなかった。

【0026】上述のように、何れの検討例も容量と初期充放電効率の両方を同時に満たすことには成功しておらず、特に、充放電効率に関しては、85%を超えることができないのが現状であった。

【0027】

【発明が解決しようとする課題】ピッチ系炭素繊維は非常に高い充放電効率を示すが、容量が理論容量に比較して小さく、従ってエネルギー密度を高くできないという問題があった。

【0028】ホウ素添加系炭素材料は、理論容量にかなり近い放電容量を示すが、リチウムロスも同時に大きいので、その損失を補うためのリチウム供給源、例えば $\text{LiCoO}_2$ などの正極材料を多量に必要とする。

【0029】つまり、負極の初期充放電効率が低いことが原因となり、負極の持つ高容量を活かせずに、電池のエネルギー密度が低下してしまうという問題があった。

【0030】従って、本発明の目的は、放電容量が大きく、且つ、充放電効率の高い、即ち、リチウムロスが小さい負極材料、及びその製造方法を開発することである。

【0031】これにより、エネルギー密度が高く、且つ、サイクル寿命特性に優れたリチウム二次電池用負極材料を提供することを意図したものである。

【0032】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上述の目的を達成するために鋭意検討した結果、ホウ素を添加して成る炭素材料の負極特性が、母材に用いる炭素材料の形態、組織構造により支配されることが判明し、ホウ素を

添加したピッチ系炭素繊維が、ホウ素添加量と結晶構造を制御することにより、初期充放電効率の高さを維持しつつ、大きな放電容量を発現するなど負極材料として良好な特性を発揮することを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

【0033】即ち、本発明の負極材料は、ピッチ系炭素繊維を粉砕してなる炭素繊維粉砕品であって、炭素、及びホウ素を主成分とし、前記ホウ素の含有量が0.3~10重量%であり、(002)面の面間隔( $d_{002}$ )が0.337nm以下、C軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ )が40nm以上であることを特徴とするものである。

【0034】また、本発明の製造方法は、ピッチ系炭素繊維を粉砕してなる炭素繊維粉砕品に対して、ホウ素換算で1~20重量%のホウ素化合物を添加混合し、不活性雰囲気において2500℃以上の温度で焼成することを特徴とするものである。

【0035】炭素材料へのホウ素添加の機能の本質は、ホウ素共存下の焼成における黒鉛構造発達の促進、即ち、ホウ素化合物の黒鉛化触媒としての作用にある。焼成の際、ホウ素は黒鉛結晶中に固溶しその際に結晶の歪みを取り除く効果をもたらす、その結果、黒鉛構造が発達するとされている(大谷、炭素、No. 102(1980)118)。

【0036】黒鉛構造の発達は、ドーピングしたリチウムの炭素材料中の存在位置の増加、即ち放電容量の増大につながる。

【0037】しかしながら、黒鉛中へのホウ素の固溶量には限界があり、その限界以上の過剰に共存するホウ素は、炭化ホウ素( $\text{B}_4\text{C}$ )として残存することになる(C. E. Lowell, J. Am. Ceram. Soc., 50(1967)142)。

【0038】炭化ホウ素は、リチウムのドーピング反応には全く関与しないので、過剰のホウ素の共存は、その結果、放電容量の低下につながる。

【0039】本発明は、上述の思想に基づいて考案されたものであり、負極として最適な特性を示すホウ素含有量が0.3~10重量%であり、その黒鉛化度を示すX線回折による結晶構造パラメーターが、「 $d_{002}$ が0.337nm以下、 $L_c$ が40nm以上」である。

【0040】ホウ素含有量が0.3重量%未満の場合には、黒鉛結晶構造の発達の程度が充分ではなく、放電容量が小さくなってしまふ。

【0041】また、ホウ素含有量が10重量%を超える場合には、一つには、ホウ素固溶量が多過ぎるために黒鉛構造の歪みが大きくなり、構造内に取り込めるリチウム量が少なくなってしまうこと、一つには、電気化学的に不活性な炭化ホウ素が析出することの二つの原因により容量が低下してしまう。

【0042】また、 $d_{002}$ 、 $L_c$ の何れかが上記の範囲

5

を逸脱している場合にも、黒鉛結晶構造の発達程度が充分ではなく、やはり放電容量が小さくなってしまふ。

【0043】320mAh/g以上の放電容量と90%以上の初期充放電効率を達成するためには、好ましくは、ホウ素含有量が0.4重量%~8重量%、 $d_{002}$ が0.3365nm以下、 $L_c$ が50nm以上が望ましい。

【0044】ここで、X線広角回折法による黒鉛化度のパラメーターの算出方法は、例えば、「炭素繊維」(近代編集社、昭和61年3月発行)第733~742頁記載されている。

【0045】また、炭素繊維粉末の形状は、電極成型の際の高密度向上観点から、重量平均粒径を5 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下、アスペクト比を50以下にすることが望ましい。重量平均粒径の計測には、例えば液体中の微粒子によるレーザー光散乱を利用した粒度分布測定装置を適用することができる。

【0046】電極成型体の高密度の向上は、同時に成型体の電気伝導性の向上、充放電サイクル特性の向上にもつながる。

【0047】重量平均粒径は、繊維形状の場合には、平均の繊維長に相当するものであり、重量平均粒径が20 $\mu$ mを越えると、電極成型体の高密度が低下し、その結果電極のエネルギー密度が低下してしまう。

【0048】5 $\mu$ m未満では、比表面積が大きくなり繊維の持つ高初期充放電効率を活かすことができない。

【0049】また、アスペクト比が50を越える繊維があると、成型性が低下し、またサイクル安定性も低下する。

【0050】また本発明に用いる炭素繊維の繊維径(直径)は、3 $\mu$ m以上15 $\mu$ m以下が望ましい。繊維径が15 $\mu$ mを越えると、繊維形状の破壊など粉碎工程で欠陥を生じ易く、欠陥のために容量が低下してしまう。

【0051】また、繊維径が3 $\mu$ m未満の場合には、繊維径が細すぎるために黒鉛構造の発達が充分に進まずその結果放電容量が小さくなってしまふ。

【0052】本発明の負極材料の製造方法は、炭素繊維粉末とホウ素化合物との混合体を不活性雰囲気下で焼成するものである。

【0053】ホウ素化合物は、黒鉛化触媒としての機能を持つものであれば、特にこれを制限するものではない。例示するならば、金属ホウ素、炭化ホウ素( $B_4C$ )、酸化ホウ素( $B_2O_3$ )、 $H_3BO_3$ などを挙げることができる。

【0054】炭素繊維粉末に混合するホウ素化合物の混合量は、ホウ素換算で1~20重量%が好ましく、更に好ましくは、3~15重量%が望ましい。

【0055】ホウ素化合物の混合量は、黒鉛触媒としての作用を最も有効に発揮させるという観点から、最適化したものである。

6

【0056】ホウ素添加量が1重量%未満では触媒としての効果が小さく、黒鉛化度が向上せず容量が小さい。また、20重量%を越えると、ホウ素が全て固溶せず一部が $B_4C$ として残り、 $B_4C$ が電気化学的に不活性なためにその分だけ容量が低下してしまう。

【0057】尚、炭素繊維粉末とホウ素化合物との混合体を焼成する際に、ホウ素の一部は蒸発等により消失するため、狙った組成のホウ素含有量の炭素材料を得るためには、それよりも多いホウ素換算のホウ素化合物を予め炭素繊維粉末に混合する必要がある。

【0058】焼成時、ホウ素の炭素繊維への固溶を速やかにするためには、その炭素繊維との接触面積を大きくすることが重要である。

【0059】そのため混合するホウ素化合物の形状は、できるだけ細かい粒子径の粉末が適当であり、望ましくは50 $\mu$ m以下、更に好ましくは、30 $\mu$ m以下が望ましい。

【0060】本発明に適した炭素繊維は、ピッチを原料とした炭素繊維を粉碎して得られる粉末が望ましい。紡糸用原料ピッチは、焼成によって黒鉛構造が発達し易いもの、いわゆる易黒鉛化性の高いことが本質的に重要であり、特にその原料を制限するものではない。

【0061】例示するならば、石油ピッチ、アスファルトピッチ、コールタールピッチ、原油分解ピッチ、石油スラッジピッチ、高分子重合体の熱分解により得られるピッチ等を用いることができる。この他、前述のピッチに水添処理等を行なったものでもよい。

【0062】ピッチの易黒鉛化性を表す指標として、光学的異方性、いわゆるメソフェースを用いることができるが、本発明に使用するピッチは、メソフェースの体積含有率が70%以上、好ましくは、80%以上、更に好ましくは、90%以上であるものが望ましい。

【0063】粉碎に供する炭素繊維は、粉碎によってその構造が破壊されないことが本質的に重要であり、特に、粉碎前の熱処理温度を制限するものではない。

【0064】例示するならば、不活性雰囲気下500℃以上の温度で焼成したものが望ましく、好ましくは、600℃以上の焼成温度が望ましい。

【0065】500℃未満の焼成温度の炭素繊維を粉碎すると、粉碎による繊維形状の破壊が著しく、その結果繊維の特長であるリチウムロスの小ささが損なわれてしまふ。

【0066】炭素繊維の粉碎に際して用いる粉碎機器は、繊維の円柱形状を維持し長さ方向に専断することが理想的であり、これを満たす機器であれば何らこれを制限するものではない。

【0067】例えば、摩擦粉碎型のボールミル、ボールミルに衝撃を加えた振動ボールミル、衝撃圧縮粉碎型の振動ディスクミル、ジェットミル、せん断粉碎型のカッティングミル等を使用することができる。

【0068】また、炭素繊維とホウ素化合物との混合は、予め粉碎した炭素繊維粉末とホウ素化合物粉末とを混合してもよい、或いは、炭素繊維を粉碎する際にホウ素化合物を同時に添加し、炭素繊維を粉碎しながらホウ素化合物を混合してもよい。

【0069】焼成温度は、黒鉛構造を発達させる目的から、できるだけ高い温度が望ましく、本発明の目的には、2500℃以上が適当であり、好ましくは、2600℃以上、更に好ましくは、2800℃以上が望ましい。

【0070】2500℃未満の焼成温度では、黒鉛構造の発達が充分ではないために、放電容量が小さくなってしまふ。

【0071】本発明が提供するところの炭素繊維粉末は、リチウム電池に用いる粉末状電池活物質に対し通常用いられる方法で成型することが可能である。

【0072】例示するならば、ポリテトラフルオロエチレンと混合しソプロピルアルコールを添加して混練し成型する方法、ジメチルホルムアミドを溶媒としてポリフッ化ビニリデンと混合しスラリーを調整、集電体上に塗布乾燥後プレスする方法などが用いることが可能である。

【0073】しかしながら、バインダー自身は負極反応に関与せず、電気化学的、化学的に安定であり、粉末に対する賦形性が高ければ、他の材料をバインダーとして使用することもできる。

【0074】非水系電解液は、有機溶媒と電解質であるリチウム塩とを適宜組み合わせ調整されるが、これら有機溶媒と電解質とは、通常リチウム電池に用いることが可能なものであれば特に制限するものではない。

【0075】例示するならば、有機溶媒として、アロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4メチル1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステルなどがあげられ、これらを単独、若しくは2種類以上を混合して使用される。また、電解質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{LiCH}_3\text{S}$  \*

第1表

炭化処理温度/℃	$d_{002}/\text{nm}$	$L_c/\text{nm}$	ホウ素/重量%
500	0.3363	65.5	1.2
800	0.3350	68.5	1.2
1200	0.3359	73.3	1.1
1500	0.3359	78.2	1.1

\*  $\text{O}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ などが使用できる。

【0076】正極としては、二酸化マンガン、五酸化バナジウムのような遷移金属酸化物や、硫化鉄、硫化チタンのような遷移金属カルコゲン化合物、さらには、これらとリチウムとの複合酸化物、シェブレル相化合物、活性炭、活性炭素繊維などを用いることができる。

【0077】

【作用】非水電解液を用いたリチウム二次電池において、負極活物質としてピッチ系炭素繊維粉末を用いると、初期充放電効率が高いが、黒鉛構造の発達が充分でないため放電容量が小さく、従って、電池のエネルギー密度を大きくすることができない。

【0078】本発明における所定の条件を満たしたホウ素添加系ピッチ系炭素繊維粉末は、ホウ素の黒鉛化触媒作用のために、焼成により黒鉛構造の発達が著しく促進され、しかも炭素繊維の電極特性を維持しているため、放電容量が大きく、且つ、初期充放電効率を高くすることができる。

【0079】そして本発明の負極材料を負極に用いることにより、エネルギー密度の高いリチウム二次電池を得ることが可能となる。

【0080】

【実施例】

【0081】

【実施例1】メソフェース含有量が90%（体積分率）のコールタールピッチを原料とした炭素繊維（紡糸後の繊維径13μm）を、窒素雰囲気下、毎分10℃の昇温速度で昇温し、500℃、800℃、1200℃、1500℃で1時間保持することにより炭化処理した。

【0082】これら一連の炭素繊維を、振動ディスクミルで粉碎した炭素繊維粉末に、酸化ホウ素（ $\text{B}_2\text{O}_3$ ）粉末を添加（8重量%）し、十分一様に混合した後、アルゴン雰囲気下、毎分10℃の昇温速度で2900℃まで昇温し、2900℃で1時間黒鉛化処理を施した。

【0083】黒鉛化後の炭素繊維粉末の繊維径は約10μmであり、粉末の平均粒径は約12μmであった。第1表に、一連の材料の広角X線回折による結晶パラメーター（ $d_{002}$ 、 $L_c$ ）と、材料中のホウ素含有量（重量%）を示す。

【0084】

【表1】

【0085】このようにして得た炭素繊維粉末材料を、負極活物質とし、これを90重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部を混合し負極合剤を調整した。この負極合剤を、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーにした。

【0086】さらに、負極集電体である厚さ20 $\mu$ mの銅箔上に、この負極合剤スラリーを塗布し溶剤を乾燥後、ローラープレス機により圧縮成型し負極成型体を作製した。

【0087】この負極成型体を1cm角に切り出し、ポリプロピレン製微多孔性膜をセパレーターに用いて、対極に用いる厚さ0.5mmのリチウム金属シートと対向させ、全体をテフロン板で挟んで圧着した。

【0088】このようにして作製した二極セルを電解液の中に浸し、さらに、リチウム金属を参照極に用いて、\*

第2表

炭化処理温度/℃	放電容量/mAh/g	初期充放電効率/%	リチウムロス/mAh/g
500	302	90.5	31
800	319	91.9	28
1200	322	90.9	26
1500	324	90.7	27

【0093】

【比較例1】実施例1における粉碎前の炭化温度が800℃の黒鉛化前の炭素繊維粉末を用い、酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)粉末を添加せずそのまま黒鉛化処理した。

【0094】黒鉛化条件、電極成型、評価等の条件は実施例1と同様にして、負極活物質としての特性を評価した。

【0095】第3表に広角X線回折による結晶パラメーター(d<sub>002</sub>、Lc)、第4表に第1サイクルの充放電効率と放電容量、及び、充放電の繰返しに伴うリチウムロスを示す。

【0096】実施例1と比較例1との結果の比較から、酸化ホウ素による黒鉛化促進の効果は明白であり、実施例1においては黒鉛化度の向上に伴い放電容量が大きく※

第4表

炭化処理温度/℃	放電容量/mAh/g	初期充放電効率/%	リチウムロス/mAh/g
800	265	95.2	13

【0101】

【比較例2】実施例1と同じ炭素繊維を用い、粉碎前の炭化温度を400℃に調製し、他の条件は実施例1と全く同じにして、負極活物質としての特性を検討した。第5表に広角X線回折による結晶パラメーター(d<sub>002</sub>、★

第5表

炭化処理温度/℃	d <sub>002</sub> /nm	Lc/nm	ホウ素/重量%
400	0.3369	55.3	1.2

【0103】

☆50☆【表6】

\*三極セルとした。

【0089】電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比1:1に混合した溶媒に、LiClO<sub>4</sub>を1モル/lの濃度で溶解した溶液を用いた。

【0090】次に、このようにして作成した三極セルについて、充電電流、放電電流ともに0.5mA、電位範囲0V~1.0V間で定電流充放電の繰返しを行ない、炭素繊維粉末の負極特性を検討した。

【0091】第2表に、第1サイクルの充放電効率と放電容量、及び、充放電の繰返しに伴うリチウムロスを示す。尚、第2サイクル以降、何れの炭化処理温度の場合にも充放電効率はほぼ100%で安定に推移した。

【0092】

【表2】

※向上している。

【0097】また、ホウ素の添加による初期充放電効率の低下は、殆ど認められないことが分かる。

【0098】また実施例1と比較例1の材料共に放電容量のサイクル安定性は高く、50サイクル後も容量の減少は殆ど認められなかった。

【0099】

【表3】

第3表

炭化処理温度/℃	d <sub>002</sub> /nm	Lc/nm
800	0.3378	37.3

【0100】

【表4】

★Lc)と、材料中のホウ素含有量(重量%)、第6表に第1サイクルの充放電効率と放電容量、及び、充放電の繰返しに伴うリチウムロスを示す。

【0102】

【表5】



第6表

炭化処理温度/℃	放電容量/mAh/g	初期充放電効率/%	リチウムロス/mAh/g
400	276	85.2	51

【0104】実施例1に比較して、比較例2では、初期充放電効率が低い。比較例2では、第4サイクル以降充放電効率はほぼ100%で推移した。放電容量はサイクルを繰り返しても安定していた。

【0105】

【実施例2】実施例1における粉碎前の炭化温度が800℃の黒鉛化前の炭素繊維粉末に、酸化ホウ素( $B_2O_3$ )粉末を添加(8重量%)し、十分一様になるように混合した後、アルゴン雰囲気下、毎分10℃の昇温速度で昇温し、2500℃、2800℃、3000℃で1時間黒鉛化処理を施した一連のサンプルを調製し、実施例1と同様の方法で負極特性を評価した。

【0106】実施例1と同様、黒鉛化後の炭素繊維粉末の繊維径は約10 $\mu m$ であり、粉末の平均粒径は約12 $\mu m$ であった。

\*

第7表

黒鉛化温度/℃	$d_{002}/nm$	$L_c/nm$	ホウ素/重量%
2500	0.3367	58.7	1.5
2800	0.3358	70.5	1.3
3000	0.3357	72.2	1.2

【0112】

※ ※ 【表8】

第8表

黒鉛化温度/℃	放電容量/mAh/g	初期充放電効率/%	リチウムロス/mAh/g
2500	320	92.8	25
2800	325	92.1	28
3000	327	91.9	29

【0113】

【比較例3】実施例2において、黒鉛化処理温度だけを1500℃、2000℃、2400℃とし、他は実施例2と全く同じ条件でサンプルを調整した。また、一連のサンプルの負極特性の評価も実施例2と同じ条件で行なった。

【0114】第9表に一連の材料の広角X線回折による結晶パラメーター( $d_{002}$ 、 $L_c$ )と、材料中のホウ素含有量(重量%)を示し、第10表に第1サイクルの充放電効率と放電容量、及び、充放電の繰り返しに伴うリチウムロスを示す。

【0115】1500℃と2000℃における黒鉛化では、ホウ素の炭素材料中へ拡散反応が充分でないため、★

\* 【0107】第7表に、一連の材料の広角X線回折による結晶パラメーター( $d_{002}$ 、 $L_c$ )と、材料中のホウ素含有量(重量%)を示す。

【0108】第8表に第1サイクルの充放電効率と放電容量、及び、充放電の繰り返しに伴うリチウムロスを示す。

【0109】何れの温度で黒鉛化した材料も、その初期充放電効率は92%以上と高く、また第2サイクル以降はほぼ100%で推移した。

【0110】初期充放電効率、放電容量共に、殆ど黒鉛化温度に依存しなかった。何れの材料もその放電容量は50サイクル後も殆ど減少しなかった。

【0111】

【表7】

★ホウ素添加の黒鉛化触媒効果は現われていない。即ち、放電容量は小さく、また初期充放電効率も85%以下と低い値に留まっている。

【0116】2400℃処理の材料は、結晶パラメーター( $d_{002}$ 、 $L_c$ )に現われているように、ホウ素の触媒黒鉛化効果が不十分な状態、即ち黒鉛化度が比較的低い状態である。

【0117】そのため放電容量が実施例2に比較して小さく、また、初期充放電効率も実施例2に比較して小さかった。

【0118】

【表9】

第9表

黒鉛化温度/℃	$d_{002}/nm$	$Lc/nm$	ホウ素/重量%
1500	0.3397	9.3	6.5
2000	0.3385	27.3	5.1
2400	0.3370	42.8	2.7

【0119】

\* \* 【表10】  
第10表

黒鉛化温度/℃	放電容量/mAh/g	初期充放電効率/%	リチウムロス/mAh/g
1500	197	81.3	56
2000	242	82.1	59
2400	290	84.2	54

【0120】

【実施例3】実施例2において、酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ ) 粉末の添加量だけを、ホウ素換算で、3、6、9、12、15、18重量%に変更し、他は実施例2と同じ条件でサンプルを調整した。また、一連のサンプルの負極特性を実施例2と同じ評価条件で行なった。

【0121】第11表に一連の材料の広角X線回折による結晶パラメーター ( $d_{002}$ 、 $Lc$ ) と、材料中のホウ素含有量 (重量%) を示し、第12表に第1サイクルの充放電効率と放電容量、及び、充放電の繰り返しに伴う※

第11表

ホウ素混合量/wt.%	$d_{002}/nm$	$Lc/nm$	ホウ素/重量%
3	0.3357	42.5	0.7
6	0.3363	49.3	1.3
9	0.3359	78.3	1.5
12	0.3352	>100	1.7
15	0.3350	>100	2.1
18	0.3348	>100	2.3

【0124】

★ ★ 【表12】  
第12表

ホウ素混合量/wt.%	放電容量/mAh/g	初期充放電効率/%	リチウムロス/mAh/g
3	297	90.4	32
6	305	91.3	29
9	317	92.2	27
12	320	92.3	27
15	309	91.5	29
18	308	90.7	32

【0125】

【実施例4】実施例3において、酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ ) 粉末を金属ホウ素に変更し、他は実施例2と同じ条件でサンプルを調整した。金属ホウ素の混合量は、ホウ素換算で、4、6、8、10、12重量%とした。また、一連のサンプルの負極特性の評価も実施例2と同じ条件で☆

※リチウムロスを示す。

【0122】何れの酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ ) 混合比においても、高い放電容量を示した。また、初期充放電率は混合量の増加に伴って僅かに減少しているが、何れも90%以上の高い値を維持した。充放電率は第2サイクル目以降ほぼ100%で推移し、放電容量は50サイクル後も殆ど減少しなかった。

【0123】  
【表11】

☆行なった。

【0126】第13表に一連の材料の広角X線回折による結晶パラメーター ( $d_{002}$ 、 $Lc$ ) と、材料中のホウ素含有量 (重量%) を示し、第14表に第1サイクルの充放電効率と放電容量、及び、充放電の繰り返しに伴うリチウムロスを示す。

【0127】充放電効率は第2サイクル目以降ほぼ100%で推移し、放電容量は50サイクル後も殆ど減少しなかった。  
\* 【0128】  
【表13】

\*  
第13表

ホウ素混合量/wt.%	$d_{002}/nm$	$L_c/nm$	ホウ素/重量%
4	0.3355	70.6	2.0
6	0.3352	75.4	3.2
8	0.3350	81.2	4.9
10	0.3349	>100	6.2
12	0.3347	>100	7.4

【0129】

※ ※【表14】  
第14表

ホウ素混合量/wt.%	放電容量/mAh/g	初期充放電効率/%	リチウムロス/mAh/g
4	298	91.5	28
6	311	92.1	27
8	315	92.3	26
10	308	91.8	28
12	303	90.5	32

【0130】

【実施例5】実施例3において、酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ ) 粉末を炭化ホウ素 ( $B_4C$ ) に変更し、他は実施例2と同じ条件でサンプルを調整した。炭化ホウ素の混合量は、ホウ素換算で、4、6、8、10、12重量%とした。また、一連のサンプルの負極特性の評価も実施例2と同じ条件で行なった。

【0131】第15表に一連の材料の広角X線回折による結晶パラメーター ( $d_{002}$ 、 $L_c$ ) と、材料中のホウ

★素含有量 (重量%) を示し、第16表に第1サイクルの充放電効率和放電容量、及び、充放電の繰返しに伴うリチウムロスを示す。

【0132】充放電効率は第2サイクル目以降ほぼ100%で推移し、放電容量は50サイクル後も殆ど減少しなかった。

【0133】  
【表15】

第15表

ホウ素混合量/wt.%	$d_{002}/nm$	$L_c/nm$	ホウ素/重量%
4	0.3368	41.2	1.3
6	0.3362	49.8	3.6
8	0.3359	67.4	6.0
10	0.3357	75.9	8.1
12	0.3355	79.8	9.8

【0134】

☆40☆【表16】  
第16表

ホウ素混合量/wt.%	放電容量/mAh/g	初期充放電効率/%	リチウムロス/mAh/g
4	303	91.2	29
6	310	91.7	28
8	318	92.0	28
10	312	91.3	30
12	309	91.1	30

【0135】

◆量をホウ素換算で0.5、2.5重量%に変更し、他は実施例2と同じ条件でサンプルを調整した。また、2種の

【比較例4】実施例3において、金属ホウ素粉末の添加◆50

17

18

サンプルの負極特性評価も実施例2と同じ条件で行なった。

【0136】第17表に2種の材料の広角X線回折による結晶パラメーター( $d_{002}$ 、 $L_c$ )と、材料中のホウ素含有量(重量%)を示し、第18表に第1サイクルの\*

\*充放電効率と放電容量、及び、充放電の繰返しに伴うリチウムロスを示す。

【0137】  
【表17】

第17表

ホウ素混合量/wt%	$d_{002}/nm$	$L_c/nm$	ホウ素/重量%
0.5	0.3376	39.1	0.2
2.5	0.3347	>100	13.6

【0138】

※ ※【表18】  
第18表

ホウ素混合量/wt%	放電容量/mAh/g	初期充放電効率/%	リチウムロス/mAh/g
0.5	271	94.6	15
2.5	276	84.6	50

【0139】

【実施例6】実施例3における酸化ホウ素添加量が10重量%の材料を用いてコイン型電池(外径20mm、厚さ2.5mm)を作成し、そのサイクル特性を調べた。

【0140】先ず、実施例3の酸化ホウ素添加量が10重量%の材料を用いて実施例1と同様の方法により、直径15mmの負極成型体を作成した。

【0141】正極は $LiCoO_2$ を用いて以下のように作成した。 $LiCoO_2$ にポリフッ化ビニリデン粉末を5重量%、ケッチェンブラックを5重量%加えてN-メチルピロリドンに添加して混練スラリーを調製し、A1箔の上に均一に塗布、乾燥することにより正極成型体を作成した。これを、負極と同じ直径15mmに切り出して正極とした。

【0142】以上の負極と正極を用い、電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比1:1に混合した溶媒に、 $LiClO_4$ を1モル/lの濃度で溶解した溶液を用い、セパレーターには、ポリプロピレン多孔質膜を用いて、簡易型コイン形状電池を作成して充放電試験を行なった。

【0143】なお、正極活物質の量は、負極の容量に相当するリチウムに、負極のトータルのリチウムロスと正極のトータルのリチウムロスを加算したリチウムを供給するものとして、正極活物質の重量を決定した。

【0144】充放電試験は、充電、放電ともに、定電流(0.5mA/cm<sup>2</sup>)で行ない、3Vから4.2Vの★

★電池電圧間で充放電を繰返した。

【0145】その結果、第一サイクルの放電容量は12.3mAh、充放電効率は92.2%であった。その後のサイクルで、容量は維持し、充放電効率は第2サイクル以降は、ほぼ100%で推移した。

【0146】また、充放電の繰返しは100サイクルまで行なったが、100サイクル後も放電容量は減少せず、安定してサイクルすることができた。

【0147】

【比較例5】石炭系ピッチコークスの粉末を原料として、炭化ホウ素を重量で10%を添加し乳鉢にて十分に混合した後、窒素ガス雰囲気下において、1時間に600℃の速度で昇温し、2400℃、2600℃、2800℃の各温度で16時間保持して、ホウ素含有炭素材料を調製した。焼成後の粉末の平均粒径は約12μmであった。

【0148】この炭素材料を、電極成型、評価等の条件は実施例1と同様にして、負極活物質としての特性を評価した。

【0149】第1サイクルの放電容量、充放電効率の結果を第19表に示す。放電容量は第2サイクル以降も安定して推移し、充放電効率は第3サイクル以降はほぼ100%で推移した。

【0150】

【表19】

第19表

焼成温度/℃	放電容量/mAh/g	初期充放電効率/%	リチウムロス/mAh/g
2400	286	81.2	66
2600	302	84.7	55
2800	310	83.9	59

## 【0151】

【比較例6】石油系ピッチを原料として、これに $H_3BO_3$ 、炭化ホウ素、金属ホウ素を、ホウ素換算で2重量%添加し、乳鉢にて十分に混合した後、窒素ガス雰囲気下において、1時間に100℃の速度で昇温し、100℃で10時間保持して、ホウ素含有炭素材料を調製した。焼成後の粉末の平均粒径は約12 $\mu m$ であった。

【0152】この炭素材料を、電極成型、評価等の条件\*

第20表

ホウ素化合物	放電容量/mAh/g	初期充放電効率/%	リチウムロス/mAh/g
$H_3BO_3$	295	79.2	77
$B_4C$	282	74.7	96
$B_2O_3$	288	73.9	102

## 【0155】

【比較例7】石油系ピッチを原料として、これに $H_3BO_3$ 、炭化ホウ素、金属ホウ素を、ホウ素換算で2重量%添加し、乳鉢にて十分に混合した後、窒素ガス雰囲気下において、1時間に100℃の速度で昇温し、100℃で10時間保持した後、更に、1時間に50℃の速度で昇温し2000℃にて20時間保持し、ホウ素含有炭素材料を調製した。焼成後の粉末の平均粒径は約12 $\mu m$ であった。

※

第21表

ホウ素化合物	放電容量/mAh/g	初期充放電効率/%	リチウムロス/mAh/g
$H_3BO_3$	297	82.2	64
$B_4C$	293	80.7	76
$B_2O_3$	295	84.9	52

## 【0159】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のホウ素を添加したピッチ系炭素繊維粉砕品は、ピッチ系炭素繊維粉末の特長であるリチウムロスが小さいという特性を維持しつつ、且つ、放電容量を大きくすることが可能とする。また、安定してサイクルすることが可能であり、高エネルギー密度リチウム二次電池の負極材料★

\*は実施例1と同様にして、負極活物質としての特性を評価した。

【0153】第1サイクルの放電容量、充放電効率の結果を第20表に示す。放電容量は第2サイクル以降も安定して推移し、充放電効率は第10サイクル以降ほぼ100%で推移した。

## 【0154】

【表20】

※【0156】この炭素材料を、電極成型、評価等の条件は実施例1と同様にして、負極活物質としての特性を評価した。

【0157】第1サイクルの放電容量、充放電効率の結果を第21表に示す。放電容量は第2サイクル以降も安定して推移し、充放電効率は第5サイクル以降ほぼ100%で推移した。

## 【0158】

【表21】

30★として非常に有効である。

【0160】また、本発明の製造方法によれば、簡単な操作で特性の優れた負極材料を製造することができ、製造コストの増大や生産性の劣化をもたらすことなく、リチウム二次電池に好適な負極材料を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 真樹

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内